

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Inventors: Yasuhiro UYAMA, et al.

Application No.: New Patent Application

Filed: January 15, 2004

For: POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL, FUEL CELL
ELECTRODE, METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE
CATALYST LAYER, AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER
ELECTROLYTE FUEL CELL

CLAIM FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

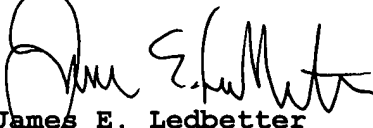
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-070350, filed March 14, 2002.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James E. Ledbetter
Registration No. 28,732

Date: January 15, 2004

JEL/spp
Attorney Docket No. L8501.03101
STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.
1615 L-Street, NW, Suite 850
P.O. Box 34387
Washington, DC 20043-4387
Telephone: (202) 785-0100
Facsimile: (202) 408-5200

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 3 月 1 4 日
Date of Application:

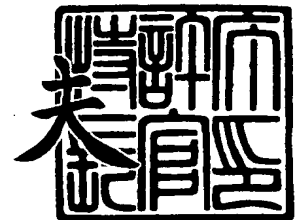
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 0 7 0 3 5 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 0 7 0 3 5 0]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 2034330018

【提出日】 平成14年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 上山 康博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 渡辺 勝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 上木原伸幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 安本 栄一

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092794

【弁理士】

【氏名又は名称】 松田 正道

【電話番号】 06-6397-2840

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009896

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006027

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池の電極及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子電解質膜の片面あるいは両面に設けられた、少なくとも貴金属触媒を担持した炭素微粉末を含む、高分子電解質型燃料電池の電極であって、

前記電極は触媒層とガス拡散層を少なくとも含み、前記触媒層の体積抵抗率が $100 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下である、高分子電解質型燃料電池の電極。

【請求項 2】 高分子電解質膜の片面あるいは両面に設けられる、少なくとも貴金属触媒を担持した炭素微粉末を含む、高分子電解質型燃料電池の電極の、製造方法であって、

前記電極は触媒層とガス拡散層を少なくとも含み、

前記貴金属触媒を担持した炭素微粉末を含むペーストを所定の支持体に塗布し、乾燥して形成した前記触媒層の体積抵抗率が $100 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下となるように製造する、高分子電解質型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項 3】 高分子電解質膜の片面あるいは両面に設けられた、少なくとも貴金属触媒を担持した炭素微粉末を含む、高分子電解質型燃料電池の電極であって、

前記電極は触媒層とガス拡散層を少なくとも含み、

前記触媒層の体積抵抗率と前記ガス拡散層の体積抵抗率との比（触媒体積抵抗率／ガス拡散層体積抵抗率）の値が 10^7 以下である、高分子電解質型燃料電池の電極。

【請求項 4】 高分子電解質膜の片面あるいは両面に設けられる、少なくとも貴金属触媒を担持した炭素微粉末を含む、高分子電解質型燃料電池の電極の、製造方法であって、

前記電極は触媒層とガス拡散層を少なくとも含み、

前記貴金属触媒を担持した炭素微粉末を含むペーストを所定の支持体に塗布し、乾燥して形成した前記触媒層の体積抵抗率と、前記ガス拡散層の体積抵抗率との比（触媒体積抵抗率／ガス拡散層体積抵抗率）の値が 10^7 以下となるように

製造する、高分子電解質型燃料電池の電極の製造方法。

【請求項 5】 前記触媒層の体積抵抗率が $20 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下である請求項 1 又は 3 記載の高分子電解質型燃料電池の電極。

【請求項 6】 前記触媒層の体積抵抗率が $20 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下である請求項 2 又は 4 記載の高分子電解質型燃料電池の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高分子電解質膜の片面あるいは両面に設けられる、貴金属触媒を担持した炭素微粉末を含む触媒層を少なくとも有する、高分子電解質型燃料電池の電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、燃料ガスと、空気など酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力エネルギーを発生させるものである。高分子電解質型燃料電池は、燃料電池の一種である。高分子電解質型燃料電池を構成する単電池の一例を図 1 に示す。

【0003】

図 1 において 1 は高分子膜であり、水素イオン導電性膜として使用される。2 は燃料極であり、カーボンシートと撥水層よりなるガス拡散層と触媒層より構成される。3 は空気極であり、燃料極と同様のガス拡散層と、触媒層より構成される。5 はセパレータであり、単電池を接合して燃料電池を構成するときに燃料極に入る水素と空気極に入る空気とが混じるのを防ぐ役割を果たすものである。

【0004】

この高分子電解質型燃料電池は、次のようにして作製される。まず、貴金属触媒を担持したカーボン粉末（以下触媒担持カーボン粉末という）を触媒体として、これに結合剤樹脂を混合して触媒層ペーストを作製する。さらに、水素を含む燃料ガスの通気性と電子導電性を併せ持った、例えば撥水处理を施したカーボンペーパー等でガス拡散層を形成し、このガス拡散層上に前述したペーストを塗布

して触媒層を形成して電極を作製する（このため、ペーストを作製する工程を塗料化工程と称することがある）。この触媒層を平滑で凝集塊のないものとするためには、触媒担持カーボン粉末の一次粒子化を促進するため、ペーストを高い剪断速度で混合処理することが必要となる。

【0005】

次に、この電極を水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜の片面または両面に接着して単電池を作製する。ここで高分子電解質膜には、水素イオン伝導性高分子電解質であるパーフルオロスルホン酸が一般に使用される。

【0006】

前述した結合性樹脂は、触媒層と、ガス拡散層や高分子電解質膜との結着性を高めるためのものである。この結合材樹脂には、高分子電解質膜と同様、パーフルオロスルホン酸が一般に使用される。

【0007】

この結着性をさらに高めるために、結合材樹脂としてポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン樹脂等のフッ素系樹脂も配合される。

【0008】

しかし、触媒担持カーボン粉末は一次粒子が100nm以下の微粒子であり、その凝集しやすい性質があるため、高い剪断速度で混合処理した直後は一次粒子化できていても、塗布乾燥時の溶媒の揮発と共に凝集するため、触媒層部分にピンホールやひび割れが生じることがあった。

【0009】

そのため、このような触媒層を備える燃料電池は、ひび割れにより電流密度分布が生じて放電特性が低下したり、ひび割れした部分から触媒層が欠落して電池の寿命特性が低下することもあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した問題を解決し、リーク不良がなく、寿命特性が向上された、高品質な高分子電解質型燃料電池の電極及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、我々は極板塗膜性状と放電特性の相関を鑑みた結果、触媒層の体積抵抗率を測定すると、ピンホールやひび割れの生じている部分の多い電極は体積抵抗率が高く、ピンホールやひび割れの生じていない電極は体積抵抗率が低いことが解った。そして体積抵抗率の低い極板を用いた燃料電池はリーク不良がなく、寿命特性が向上された高分子電解質型燃料電池になることが解った。

【0012】

本発明の燃料電池の電極及びその製造方法においては、触媒担持カーボン粉末を触媒体として、これに溶媒と結合剤樹脂を混合して触媒層ペーストを作製する。次に導電性を有する基材に塗布、乾燥する際に、触媒層の体積抵抗率を $100 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下となるように電極を作製する。

【0013】

またその触媒層とガス拡散層の体積抵抗率との比が（触媒体積抵抗率／ガス拡散層体積抵抗率）の値が 10^7 以下となるように電極を作製する。さらにその電極を高分子電解質膜の両面に接着して単電池を作製する。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0015】

白金系の貴金属を担持したカーボン粉末としてはケッチェンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボンブラックを用いることができる。

【0016】

結合剤樹脂としては水素イオン伝導性高分子電解質としての効果があるパーフルオロスルホン酸が一般的に使用されている。さらに結着性を向上させる目的でポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系樹脂も結着剤樹脂として用いてもよい。また、予めフッ素系樹脂を例えば三井鉱山製ヘンシェルミキサ等の

攪拌混合機を用いて貴金属を担持したカーボン粉末に被着させる処理を行ってもよい。

【0017】

貴金属を担持したカーボン粉末を混合する溶媒としては水、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、*n*メチルー2-ピロリドン等を単独あるいは複数種混合して用いることができる。添加量としては触媒粉末を100として重量比で10～400が好ましい。

【0018】

触媒層ペーストを作製する手法としては、触媒担持カーボン粉末、結合材樹脂、及び必要に応じて溶媒を、ディゾルバー、ダブルプラネタリーミキサー、ニーダー、ビーズミル、超音波分散、超高压ホモジナイザー等の設備を単独あるいは連続して逐次使用して作製することができる。

【0019】

触媒層ペーストを塗布する手法としては、コンマコータ、キスコータ、ロールコータ、ドクターブレード、スプレーコータ、ダイコータ、グラビアコータ等の設備を用いて作製することができる。乾燥手法としては、赤外乾燥、熱風乾燥、UV硬化乾燥方式を用いて作製することができる。

【0020】

塗布、乾燥した触媒層の体積積抵抗率は100 [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以下が望ましい。100 [$\Omega \cdot \text{cm}$] より抵抗が大きいと、いわゆるひび割れ、ピンホールの多い電極となり放電特性が得られない。

【0021】

なお、体積抵抗率の下限値については、体積抵抗率は低ければ低いほど望ましいが、触媒層に用いる触媒担持カーボン単体の体積抵抗は 10^{-3} [$\Omega \cdot \text{cm}$] であるために実質 10^{-3} [$\Omega \cdot \text{cm}$] が下限値になり、それを下回るとは実質上、想定できない。

塗布、乾燥した電極の体積抵抗率を100 [$\Omega \cdot \text{cm}$] 以下とする方法は各種方法が

考えられ、特に限定することはない。

【0022】

例えば触媒ペーストの乾燥速度を緩やかにしてひび割れを防ぐように乾燥させると良い。例えば熱風乾燥機における乾燥温度と風量を最適化させる方法が考えられる。他、混合溶媒の各種溶媒の沸点を段階的に組み合わせて混合溶媒を作製する方法も良い。

【0023】

ガス拡散層は炭素粉末であるアセチレンブラックをポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパージョンと混合し、このインクをガス拡散層の基材となるカーボンペーパーの上に塗布、熱処理することによりガス拡散層を形成することができる。この際、基材となるカーボンペーパー種、アセチレンブラックの含浸重量によりガス拡散層の体積抵抗率を制御することが可能となる。触媒層とガス拡散層の体積抵抗率の比は（触媒体積抵抗率／ガス拡散層体積抵抗率）の値が 10^7 以下であることが望ましい。 10^7 より大きいと、触媒層とガス拡散層との抵抗値が大きく変化するために放電効率が低下する。

【0024】

なお、体積抵抗率の比の下限值は特に限定されるものではないが、ガス拡散層に用いるカーボンペーパーの体積抵抗率が 10^{-5} [$\Omega \cdot \text{cm}$] 程度であり、それ以下にすることは実質上困難である。通常は $10^{-3} \sim 10^{-5}$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]

触媒層とガス拡散層の体積抵抗率の比は 10^7 以下とする手法は特に限定されるものはないが、上記触媒層の作成方法で述べたように、触媒ペーストの乾燥速度を緩やかにしてひび割れを防ぐように乾燥させると良い。例えば熱風乾燥機における乾燥温度と風量を最適化させる方法が考えられる。他、混合溶媒の各種溶媒の沸点を段階的に組み合わせて混合溶媒を作製する方法も良い。それら手法を例えば触媒層ペーストをガス拡散層に塗布、乾燥させる方法や、触媒層をポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の高分子支持体上に塗布乾燥した後に熱プレス法により転写する方法、触媒層ペーストを高分子膜に直接塗布乾燥した後にガス拡散層と張り合わせる方法等を組み合わせることにより達成することができる。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

以下本発明の実施例を説明する。

【 0 0 2 6 】

【実施例 1】

本発明の第一の実施の形態としては、触媒層の塗料化工程として炭素粉末であるケッチェンブラック上に白金触媒を 5 0 重量%担持した触媒担持カーボン粉末と、溶剤として水／イソプロピルアルコール／エチレングリコール＝1／1／1 混合溶媒を特殊機化製 2 0 1 ミキサーを用いて混合し、次に水素イオン伝導材かつ結着剤であるパーフルオロカーボンスルホン酸と触媒担持カーボン粉末のカーボン成分に対して 1 0 % になるように混合して、固形分濃度が 2 0 w t % のアノードペーストを調製した。

【 0 0 2 7 】

次にガス拡散層の製造方法を説明する。炭素粉末であるアセチレンブラックをポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパーションと混合し、乾燥重量としてポリテトラフルオロエチレン 2 0 重量%含む撥水インクを調製した。このインクをガス拡散層の基材となるカーボンペーパーの上に塗布、含浸し、熱風乾燥機を用いて 3 0 0 ℃ で熱処理してガス拡散層を形成した。

【 0 0 2 8 】

次に、上記触媒インクを上記ガス拡散層上に塗布して、8 0 ℃ 乾燥炉にて乾燥して触媒層を形成し、高分子電解質膜の両面に接合し電極を作製した。

【 0 0 2 9 】

つぎに、以上のように作製した電極の高分子電解質膜の外周部にゴム製のガスケット板を接合し、冷却水と燃料ガスおよび酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を成形した。

【 0 0 3 0 】

次にガス流路および冷却水流路を有する、フェノール樹脂を含浸した黒鉛板からなる導電性セパレータ板を 2 枚用い、電極の一方の面に酸化剤ガス流路が成形されたセパレータ板を、裏面に燃料ガス流路が成形されたセパレータ板を重ね合

わせて図 1 に示すような単電池を得た。

【 0 0 3 1 】

【実施例 2】

実施例 1 の触媒ペーストに含まれる溶媒を水／イソプロピルアルコール／エチレングリコール＝1／2／3 とした他は実施例 1 と同様にして燃料電池を作製した。

【 0 0 3 2 】

【実施例 3】

実施例 1 の触媒ペーストを高分子膜上に塗膜乾燥して触媒層を形成し、両面にガス拡散層を接合した他は実施例 1 と同様にして燃料電池を作製した。

【 0 0 3 3 】

【比較例 1】

実施例 1 の塗膜乾燥条件を 1 2 0 ℃として触媒層を形成した他は実施例 1 と同様にして燃料電池を作製した。

【 0 0 3 4 】

【比較例 2】

実施例 1 の触媒層の溶媒をエタノール 1 0 0 %として触媒層を形成した他は実施例 1 と同様にして燃料電池を作製した。

【 0 0 3 5 】

表 1 に触媒電極製造条件を示す。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
触媒層 溶媒	水/IPA/ エチレングリコール =1/1/1	水/IPA/ エチレングリコール =1/2/3	水/IPA/ エチレングリコール =1/1/1	水/IPA/ エチレングリコール =1/1/1	エチルアルコール =100%
触媒層 乾燥温度	80℃	80℃	80℃	120℃	80℃
触媒層 形成 方法	ガス拡散層上 塗布	ガス拡散層上 塗布	高分子膜上 塗布	ガス拡散層上 塗布	ガス拡散層上 塗布

得られた電極、単電池から以下の評価を行った。

(1) 極板ひび割れ

極板を、二値化処理を行ってひび割れ占有面積を求めた。

(2) 極板体積抵抗率

極板を、抵抗率計を用いて測定し、体積抵抗率を算出した。

(3) 放電率、寿命特性

燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を 75℃、燃料ガス利用率 (U_f) を 70%、空気利用率 (U_o) を 40% とし、ガス加湿は燃料ガスを 70℃、空気を 50℃ のバブラーを通して行うことで、電池の放電試験を行った。

【0037】

図 2 に、本発明の実施例と比較例の水素—空気型燃料電池としての電流—電圧特性例を示した。放電率のデータは比較例の 0.7 mA/cm^2 における電圧に対して % で評価した。

【0038】

また、図 3 にこれらの電池の寿命特性例を示した。寿命特性は比較例の 5000 hr 後における電圧に対して % で評価した。

【0039】

表 2 に電極極及び電池の評価結果を示す。

【0040】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
極板 ひび割れ 占有面積	12%	12%	20%	25%	30%
体積 抵抗率	10 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	15 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	20 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	120 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	180 [$\Omega \cdot \text{cm}$]
放電率 (実施例 1 100%)	100%	100%	98%	90%	88%
寿命特性 (実施例 1 100%)	100%	102%	102%	92%	80%

これから分かるようにひび割れが 25%未満が望ましい。

【0041】

なお、触媒体積抵抗率と、ガス拡散層の体積抵抗率との比（触媒体積抵抗率／ガス拡散層体積抵抗率）の値が 10^7 以下が望ましいことは、望ましい上記触媒

体積抵抗率が $100 [\Omega \cdot \text{cm}]$ であることと、ガス拡散層体積抵抗率が $10^{-3} \sim 10^{-5} [\Omega \cdot \text{cm}]$ であることから容易に導くことが出来る。

【0042】

なお、本発明の実施の形態には燃料電池アノード触媒層の製造方法についてのみ記載したが、同様にカソード触媒層についても同様の結果を得ることができた。

【0043】

【発明の効果】

以上述べたところから明らかなように、本発明は、リーク不良がなく、寿命特性が向上された、高品質な高分子電解質型燃料電池の電極及びその製造方法を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】

一般の燃料電池スタックの構成要素である単電池の構成の概略を示す断面図

【図2】

本発明の実施例における電池の電流密度－電圧特性例のグラフ

【図3】

本発明の実施例における電池の寿命特性例のグラフ

【符号の説明】

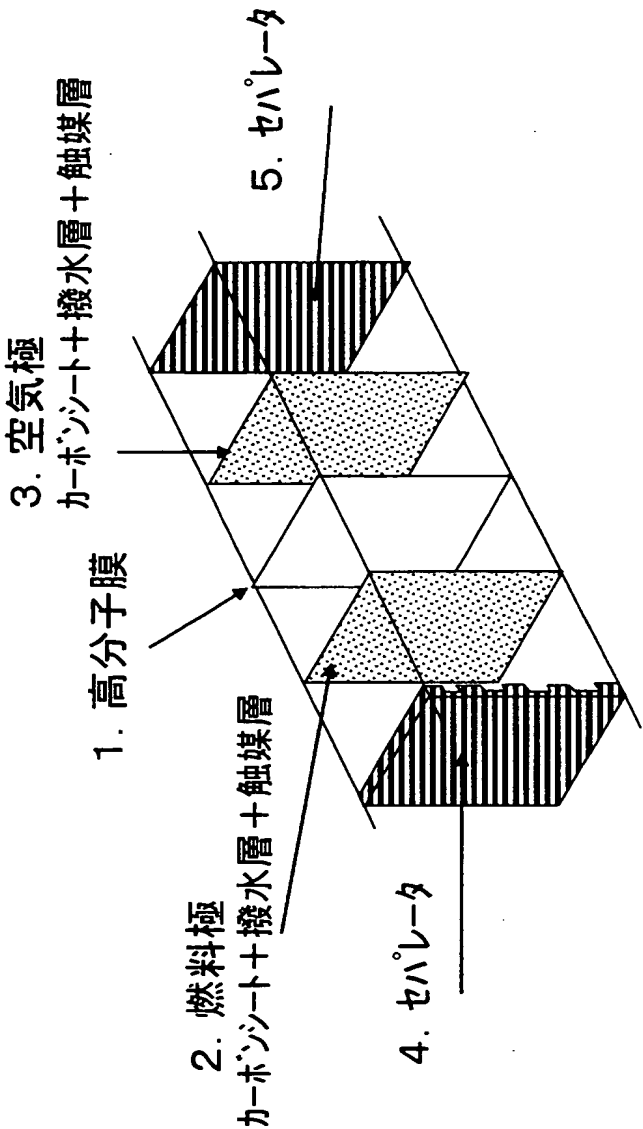
1. 高分子膜
2. 空気極
3. 燃料極
4. セパレーター
5. セパレーター

【書類名】

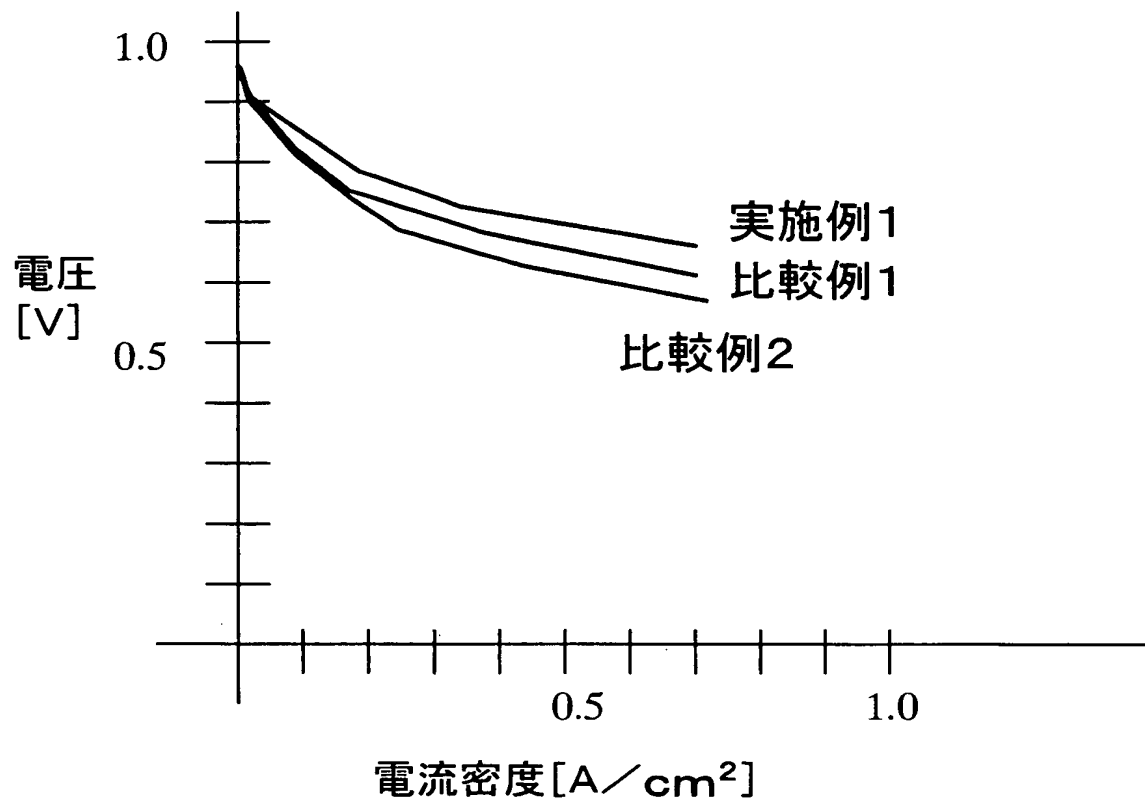
図面

【図 1】

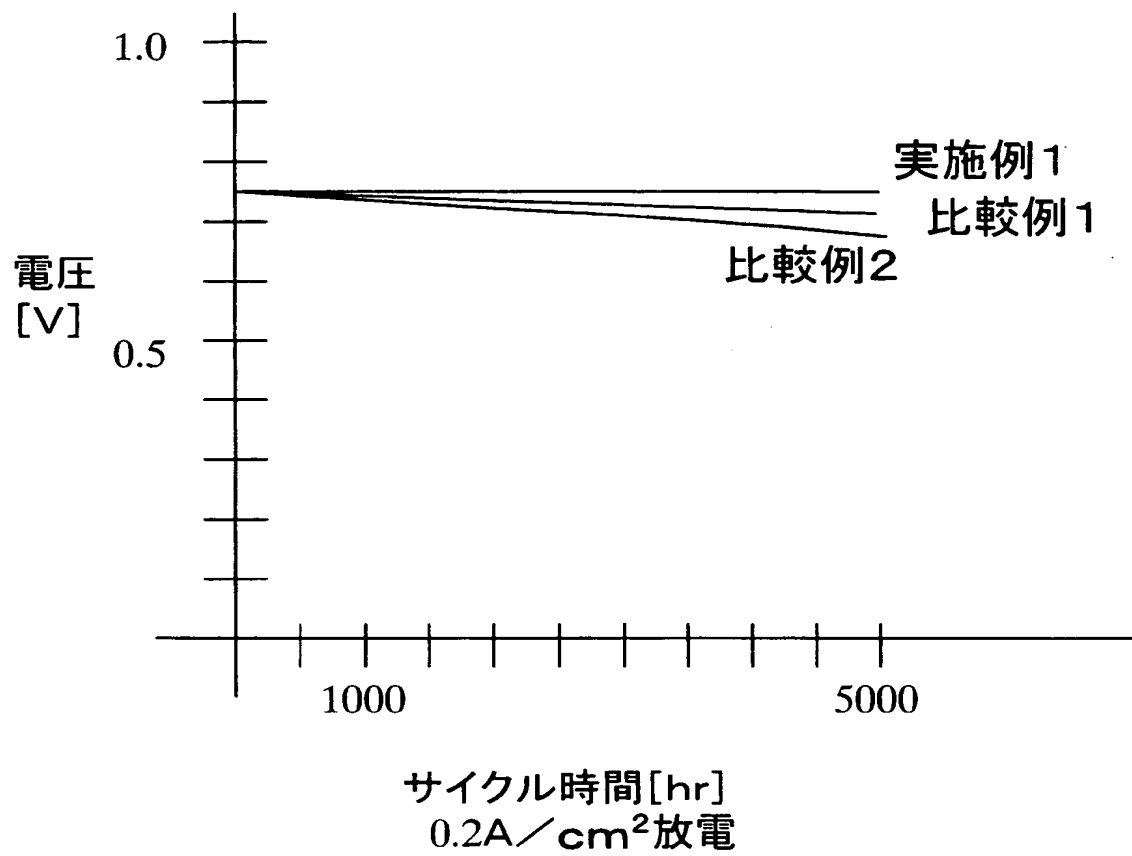
電極 : ガス拡散層－燃料極－高分子膜－空気極－ガス拡散層
単電池: セパレータ－ガス拡散層－燃料極－高分子膜－空気極－ガス拡散層－セパレータ



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の極板は、触媒層のピンホールやひび割れの生じている部分の多い電極はリーク不良が多く、寿命特性が短いことが明らかとなり、ピンホールやひび割れの生じていない触媒層を用いた電池はリーク不良がなく、寿命特性が向上していることが明らかとなってきた。

【解決手段】 触媒ペーストを塗布乾燥して作製した触媒層の体積抵抗率が $100 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下となり、また触媒層の体積抵抗率とガス拡散層の体積抵抗率との比（触媒体積抵抗率／ガス拡散層体積抵抗率）の値が 10^7 以下であるような電極 2，3 及びその製造方法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 0 7 0 3 5 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社